Prix Laroze 1914

Prix Laroze 1914.

UNIVERSITÉ DE PARIS

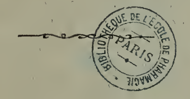
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

SUR QUELQUES GLYCOLS
BITERTIAIRES SYMÉTRIQUES

PAR

M. BOUVET

Pharmacien de 1re classe, lauréat du Prix Lebeault 1908
Licencié ès sciences physiques, ex-interne des Asiles de la Seine.
Docteur en Pharmacie de l'Université de Paris.



PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, Rue du Bouloi (1er Arrt)

1914

SUR QUELQUES GLYCOLS

BITERTIAIRES SYMÉTRIQUES

Prix Laroze 1914.

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

SUR QUELQUES GLYCOLS
BITERTIAIRES SYMÉTRIQUES

PAR

M. BOUVET

Pharmacien de 1re classe, lauréat du Prix Lebeault 1908
Licencié ès sciences physiques, ex-interne des Asiles de la Seine.
Docteur en Pharmacie de l'Université de Paris.



PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT,
4, Rue du Bouloi (1er Arrt)

1914

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Administration. . . .
- GAUTIER, Directeur, ✻, ❦ I.
- BOURQUELOT, Assesseur, ✻, ❦ I.
- E. MUSSON, Secrétaire, ✻, ❦ I.

Professeurs. . . . . .

GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. ✻, ❦ I..	Botanique générale.
VILLIERS, ✻, ❦ I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✻, ❦ I.	Pharmacie galénique.
GAUTIER, ✻, ❦ I.....	Chimie minérale.
RADAIS, ✻, ❦ I......	Cryptogamie.
BÉHAL, O. ✻, ❦ I....	Chimie organique.
PERROT, ✻, ❦ I......	Matière médicale.
COUTIÈRE, ✻, ❦ I....	Zoologie.
BERTHELOT, ❦ I.....	Physique.
GRIMBERT, ✻, ❦ I...	Chimie biologique.
MOUREU, Membre de l'Institut, ✻, ❦ I......	Pharmacie chimique
LEBEAU, ❦ I..........	Toxicologie.
DELEPINE, ❦ I.......	Hydrologie et Hygiène.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✻, ❦ I.

Professeurs honoraires MM. JUNGFLEISCH, O. ✻, ❦ I.
BOUCHARDAT, O. ✻, ❦ I.

Agrégés en exercice .
- GUERBET, ❦ I.
- VALEUR, ❦ I.
- BOUGAULT, ❦ I.
- TASSILLY, ❦ I.
- GUÉRIN, ❦ I.
- GUÉGUEN, ❦ I.
- LUTZ, ❦ I.
- HÉRISSEY, ❦ I.

Chargés de cours. . .

GUERBET, ❦ I.........	Minéralogie.
HONNORAT, ❦, I.....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.

Chefs des travaux pratiques.

DEFACQZ, ❦ I........	Chimie générale.
COUSIN, ❦ I...........	Chimie analytique.
SOUÈGES, ❦ A........	Micrographie.
MOURLOT, ❦ I........	Physique.
BARTHELAT, ❦ I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ❦ I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ❦ I.

A Monsieur le Professeur BÉHAL

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie

Membre de l'Académie de Médecine — Officier de la Légion d'honneur

Respectueux hommage.

A Monsieur VALEUR

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie

Pharmacien en chef des Asiles de la Seine

Témoignage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION



Depuis la découverte des composés organo-magnésiens par M. V. Grignard en 1901, le nombre des travaux de chimie organique reposant sur leur emploi n'a cessé de s'accroître.

Parmi les nombreuses réactions auxquelles ils se prêtent, leur action sur les fonctions oxygénées diverses de la chimie organique est au nombre des plus importantes. Qu'il nous suffise de rappeler la synthèse des alcools primaires, secondaires et tertiaires au moyen de l'aldéhyde formique et de ses homologues, des cétones et des éthers-sels

En ce qui concerne les éthers-sels des acides monobasiques, M. Grignard a appliqué la réaction aux formiate (1) et acétate d'éthyle et montré qu'elle conduisait respectivement aux alcools secondaires et tertiaires. M. Béhal (2), puis M. H. Masson (3) en ont montré toute la généralité, en opérant sur les éthers-sels homologues de l'acétate d'éthyle. En ce qui concerne le formiate MM. Gattermann et Maffezoli (4) ont montré qu'en opérant à —50°, on oriente la réaction dans le sens de la production d'aldéhydes. L'action des composés organo-magnésiens sur les éthers-sels monobasiques à fonctions complexes les plus diverses a été ensuite étudiée par une série d'expérimentateurs.

(1) V. Grignard, *C. R.*, t. **132**, p. 336.
(2) A. Béhal, *C. R.*, t. **132**, p. 480.
(3) H. Masson, *C. R.*, t. **132**, p. 483.
(4) Gattermann et Maffezoli, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 4152.

Pour ce qui est des éthers-sels d'acides bibasiques à fonction simple qui nous intéressent plus spécialement ici, la réaction fut d'abord étudiée par M. A. Valeur (1) qui montra la formation de glycols bitertiaires symétriques aux dépens des éthers oxaliques, maloniques et succiniques. Dans le cas des éthers maloniques, il se forme transitoirement, comme l'a montré M. Meunier (2) un composé intermédiaire :

$$CO^2C^2H^5\text{–}CH(MgX)\text{–}CO^2C^2H^5$$

avec mise en liberté d'hydrocarbure saturé R. H.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le glutarate diéthylique, le diméthylmalonate et l'adipate d'éthyle ont été respectivement étudiées par Zelinsky et Kravetz (3), Slavianof (4) et Zelinsky (5). En ce qui concerne l'éther adipique, l'étude très sommaire de Zelinsky s'était bornée à mentionner le glycol résultant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium et son éther dibromhydrique. Aussi, étant donnée la facilité relative avec laquelle on peut préparer aujourd'hui les éthers-sels de l'acide adipique, ai-je entrepris de préparer et d'étudier d'une manière plus approfondie les produits résultant de l'action d'un excès de divers composés organo-magnésiens sur l'adipate d'éthyle.

M. Valeur m'a donné l'idée de ce travail et m'a guidé de ses précieux conseils, pendant les trop courtes années passées dans son laboratoire à l'asile de Vaucluse : qu'il me permette de l'assurer ici de ma plus vive reconnaissance pour son patient enseignement et ses indications si précises, qui ont beaucoup facilité ma tâche.

Je désire aussi que MM. les professeurs Béhal et Delépine, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse, trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Le présent travail est divisé en trois chapitres :

Chapitre premier. — Etude critique des procédés de préparation

(1) A. Valeur, *C. R.*, t. **132**, p. 833, 1901 ; t. **136**, p. 694, 1903 ; t. **139**, p. 480, 1904 et *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, 683, 1913.

(2) Meunier, *C. R.*, t. **137**. p. 716, 1903.

(3) Zelinsky et Kravetz, *Journ. Soc. phys. Chim. R.*, t. **38**, p. 931, 1906.

(4) Slavianof, *ibid.*, t. **39**, p. 140, 1907.

(5) Zelinsky, *ibid.*, t. **38**, p. 931, 1906.

de l'acide adipique et de l'adipate diéthylique et choix d'une méthode.

Chapitre II. — Etude théorique de la réaction des organo-magnésiens sur l'adipate diéthylique.

Chapitre III. — Etude des nouveaux glycols obtenus et de quelques-uns de leurs dérivés.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

L'acide adipique ou hexanedioïque :

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

a été obtenu pour la première fois par Laurent en 1837 (1) dans l'oxydation des graisses ; c'est d'ailleurs à cette circonstance qu'il doit son nom.

Il se forme dans l'hydrogénation de différents acides bibasiques non saturés en C^6, tels que l'acide muconique :

$$CO^2H\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$

et l'acide hydromuconique :

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$

On peut le préparer en faisant agir l'acide iodhydrique en présence de phosphore sur l'acide mucique ou tétraoxyadipique :

$$CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H$$

ou ses stéréo-isomères, les acides saccharique et isosaccharique, en utilisant, par exemple, le mode opératoire indiqué par Crum Brown (2).

(1) Laurent, *Ann. Chim. et Phys.* (2), t. 66, p. 166, 1837.
(2) Crum-Brown, *Bull. Soc. chim.*, p. 372, 1863.

Mais c'est l'oxydation des corps gras qui, jusqu'à ces dernières années, constituait la méthode la plus employée pour la préparation de l'acide adipique et de ses dérivés. Il semble, en effet, que dans l'action de l'acide nitrique sur les matières grasses, il se forme d'abord de l'acide sébacique, acide bibasique en C^{10} :

$$CO^2H\text{-}(CH^2)^8\text{-}CO^2H$$

puis ce corps, oxydé à son tour, donne un mélange d'acides adipique, succinique et glutarique.

C'est en oxydant par l'acide nitrique les graisses, le blanc de baleine, le suif, que Laurent (1) a découvert l'acide adipique.

Wirz (2) l'a obtenu en traitant par l'acide nitrique les acides gras de l'huile de noix de coco.

Dieterle et C. Hell (3) oxydent l'huile de ricin et autres matières grasses par l'acide azotique.

Il se produit, d'après ces auteurs, de l'acide adipique et de l'acide subérique qu'ils séparent en utilisant les différences de solubilité de ces deux acides dans l'eau et dans l'éther. Ce procédé donnerait de bons rendements en acide adipique.

Arppe (4) part directement de l'acide sébacique, résidu de préparation de l'alcool octylique secondaire (action de la potasse sur l'huile de ricin).

Walter Ince (5), montre que ni l'oxydation de l'acide sébacique, ni celle du suif par le permanganate ou l'acide nitrique ne peuvent donner une quantité appréciable d'acide adipique.

Enfin, tout récemment, Bœdtker (6) a repris l'étude de l'oxydation de l'acide sébacique par l'acide nitrique et, à partir de 850 grammes de ce composé, a isolé 200 grammes d'acide succinique, 155 grammes d'acide glutarique et 65 grammes seulement d'acide adipique.

On savait depuis longtemps que les homologues du *cyclohexanol* et de la *cyclohexanone* donnaient assez facilement par oxydation des acides de la série adipique. O. Aschan (7) avait d'ailleurs

(1) *Loc. cit.*
(2) Wirz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. **104**, p. 257.
(3) Dieterle et Hell, *D. ch. G.*, t. **17**, p. 2221.
(4) Arppe, *Bull. Soc. chim.*, p. 59, 1866.
(5) W. Ince, *Chem. Soc.*, t. **67**, p. 155.
(6) Bœdtker, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. **85**, p. 221-225, 2.1912.
(7) O. Aschan, *D. ch. G.*, t. **32**, p. 1709.

obtenu des rendements assez avantageux, en oxydant par l'acide nitrique de l'éther de pétrole de Bakou passant à la distillation de 78° à 82° et ayant pour densité $D_{15} = 0.752$. Il était donc probable que le cyclohexanol et la cyclohexanone deviendraient les matières premières de choix pour la préparation de cet acide, dès qu'on pourrait les obtenir eux-mêmes avec facilité. Or, les belles découvertes de MM. Sabatier et Senderens, sur l'hydrogénation par catalyse en présence du nickel réduit, permettent, on le sait, de préparer avec d'excellents rendements la cyclohexanone et le cyclohexanol. Il était donc tout indiqué de se servir de ces matières comme point de départ.

Déjà Blaise et Kœhler (1) ont obtenu de bons résultats en oxydant à chaud la cyclohexanone par le permanganate de potasse en présence de carbonate de potasse. D'autres auteurs ont étudié l'oxydation du cyclohexanol : d'abord Bouveault (2), qui réalise l'oxydation en milieu nitrique (rendement 53 0/0), puis Mannich et V. A. Hancu (3) qui opèrent avec le permanganate alcalin (rendement 80 0/0) et enfin Zélinsky (4) qui aurait obtenu avec ce même permanganate à la température ordinaire des rendements de 95 0/0.

La réaction d'oxydation du cyclohexanol en acide adipique se traduit par l'équation :

$$\underset{\text{Cyclohexanol.}}{C^6H^{11}OH} + O^4 = \underset{\text{Acide adipique.}}{C^6H^{10}O^4} + H^2O$$

Si l'on opère avec le permanganate de potassium, les produits de réduction de ce sel constituent des précipités volumineux qui compliquent beaucoup les opérations faites sur de grosses quantités de matière première. Aussi, avons-nous suivi pour la préparation de l'acide adipique nécessaire à nos expériences une technique toute voisine de celle de Bouveault. Cette méthode nous a donné, en une seule opération, de l'acide adipique pur et avec un rendement suffisant (60 0/0 en moyenne).

Au lieu d'opérer sur le cyclohexanol pur ou la cyclohexanone pure, nous avons traité par l'acide nitrique le mélange de ces deux corps obtenu en faisant passer du phénol pur et de l'hydrogène

(1) Blaise et Koehler, *Bull. Soc. chim.*, p. 682, 1909.
(2) Bouveault, *Bull, Soc. chim.* (4), t. 3, p. 437.
(3) Mannich et Hancu, *D. ch. G.*, t. 41, p. 575.
(4) Zelinsky, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. 38, p. 472-473.

sur de la ponce recouverte de nickel réduit, à la température moyenne de 160°. Le produit brut obtenu dans cette hydrogénation a été divisé en deux parts :

1° Une portion 155-166° renfermant la totalité de la cyclohexanone (Eb. = 155°,4) et du cyclohexanol (Eb. = 160°;9). ;

2° De 166° à 200° une portion peu importante, constituée surtout par du phénol (Eb. = 182°) inattaqué.

La première a été employée, sans aucune rectification, à la préparation de l'acide adipique. Voici en détail la technique que nous avons suivie; elle diffère d'ailleurs assez peu de celle indiquée par Bouveault.

Dans un ballon de trois litres, nous plaçons 700 grammes d'acide nitrique officinal ($d = 1,39$) que nous portons à l'ébullition : le ballon a une large ouverture dans laquelle plonge l'extrémité d'un réfrigérant vertical relié par la partie supérieure à une trompe à vide par laquelle on aspire doucement les vapeurs nitreuses produites dans l'oxydation. Un tube à brome coudé permet de laisser tomber goutte à goutte dès que l'acide nitrique bout, 300 grammes du mélange cyclohexanol et cyclohexanone : chaque goutte en tombant, produit un bruissement caractéristique. Le feu est éteint dès que l'on ajoute le corps à oxyder; la chaleur dégagée par l'oxydation suffit en effet pour maintenir une légère ébullition. Il est utile cependant de rétablir le feu pendant un quart d'heure à la fin de l'opération pour oxyder les dernières portions du mélange (durée totale de l'opération, 3 à 4 heures).

La liqueur jaune paille obtenue, décantée dans une capsule de porcelaine, se prend rapidement en masse : après 24 heures, on essore, fait recristalliser dans l'eau bouillante, puis sèche dans le vide sulfurique.

On obtient ainsi 240 à 250 grammes d'acide adipique très pur fondant bien à 149° (1).

(1) La quantité d'acide nitrique indiquée par Bouveault (620 grammes pour 300 grammes de cyclohexanol), est insuffisante avec ce produit pur et même avec 300 grammes de notre mélange de cyclohexanol et cyclohexanone. La présence de produit non oxydé, non seulement diminue le rendement, mais surtout rend beaucoup plus difficile la recristallisation de l'acide adipique brut dans l'alcool ou dans l'eau. La différence entre nos résultats et ceux obtenus par Bouveault peut s'expliquer sans doute par une marche d'opération plus lente dans laquelle moins d'acide aurait été perdu par évaporation.

PRÉPARATION DE L'ADIPATE D'ÉTHYLE

L'adipate diéthylique :

$$C^2H^5CO^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

a été obtenu pour la première fois par Malaguti (1) en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution d'acide adipique dans l'alcool concentré. Mais l'éther éthylique acide de l'acide adipique :

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

se forme en même temps que le diéther dans l'éthérification de l'alcool par l'acide adipique (Zélinsky) (2). Aussi, avons-nous cherché à diminuer cette réaction secondaire pour obtenir le rendement maximum en adipate neutre.

Nous avons négligé le premier procédé Bouveault (3) qui consiste en l'électrolyse d'une solution aqueuse concentrée d'éthylsuccinate de soude, car il donne un faible rendement (40 0/0) et nécessite une installation spéciale.

Nous avons essayé comparativement quatre techniques opératoires :

1° L'éthérification en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique déjà conseillée par Bouveault (4);

2° L'éthérification en présence d'une dose minime d'acide sulfurique agissant comme catalyseur, suivant la technique décrite récemment par MM. Senderens et Aboulenc (5);

3° L'éthérification en présence de chlorure de calcium fondu;

4° L'éthérification en l'absence de tout adjuvant.

Ethérification en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique.

On met 232 grammes d'acide adipique dans un ballon d'un litre;

(1) Malaguti, *Ann. de Chim. et Phys.* (3), t. **16**, p. 84.
(2) Zélinsky, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **38**, p. 931, 932.
(3) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* 1903, p. 1038.
(4) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 437.
(5) Senderens et Aboulenc, *C. R.*, t. **152**, p. 1671 et 1855.

on ajoute 350 grammes d'alcool éthylique absolu et 50 grammes d'acide sulfurique pur à 66° B. préalablement mélangés.

Déjà, à froid, une forte proportion de l'acide adipique se dissout dans le mélange; on chauffe au bain-marie bouillant pendant 15 heures au réfrigérant ascendant muni d'un petit tube à chlorure de calcium.

On sépare ensuite l'éther de l'excès d'alcool; dans ce but, on traite le liquide alcoolique par son volume d'eau; une huile se sépare et vient à la surface, le reste se maintient au fond du liquide. On épuise par 300 puis par 200 cc. d'éther et lave la solution éthérée avec du bicarbonate de sodium, puis plusieurs fois à l'eau distillée. On sèche sur du sulfate de soude bien sec, distille la solution éthérée et recueille le liquide qui passe de 243°,5 à 247° soit 200 grammes d'adipate diéthylique, ce qui constitue un rendement moyen de 60 0/0.

Ethérification en présence de petites quantités d'acide sulfurique.

Nous avons, pour cette opération, remplacé l'alcool absolu par de l'alcool à 95°, selon les indications données par MM. Senderens et Aboulenc et par M. Bodroux (1). Nous avons employé pour une molécule d'acide adipique, quatre molécules d'alcool à 95° et chauffé d'abord 5 heures au bain-marie avec réfrigérant ascendant le mélange :

Acide adipique........................	73 grammes.
Alcool à 95°..........................	92 —
Acide sulfurique pur................	3cc5

Comme, après refroidissement, il cristallisait un peu d'acide adipique, nous avons chauffé de nouveau cinq heures, puis le produit de la réaction a été traité comme dans l'essai précédent. Nous avons isolé 60 grammes d'adipate d'éthyle passant très bien (presque tout à 247°). La théorie conduisant à 101 grammes à partir de l'acide adipique, le rendement de 60 0/0 est donc sensiblement le même qu'avec une grande quantité d'acide sulfurique.

Ce dernier acide, se trouvant en trop faible proportion pour pouvoir absorber toute l'eau libérée au cours de la réaction, n'a donc pu jouer dans la préparation qu'un rôle catalytique.

(1) Bodroux, *C. R.*, t. **156**, p. 1079.

Ethérification en présence de chlorure de calcium fondu.

Nous avons employé pour cet essai du chlorure de calcium fondu de préparation récente.

On porte à l'ébullition au bain d'huile (température du bain 180° quand l'ébullition commence) :

Acide adipique........	100 grammes.
Alcool absolu (99°5)...............	200 cc.
$CaCl^2$ fondu.......................	50 grammes.

L'ébullition a été prolongée pendant 12 heures puis l'opération terminée comme ci-dessus ; le rendement a été de 66 0/0; le produit obtenu est de plus très pur et passe presque entièrement à 246-247°.

Ethérification sans adjuvant.

On place l'acide adipique dans un ballon tubulé plongé dans l'huile, le tube étant relié à un réfrigérant qui condense l'alcool en excès. Dans une ampoule à brome on met 125 cc. d'alcool absolu (99°,5) ; on porte la température du bain d'huile à 225° jusqu'à volatilisation de l'acide, qui se condense en longues aiguilles sur les parois supérieures froides du ballon, puis on laisse tomber très lentement (2 gouttes à la minute) l'alcool absolu. On termine en maintenant la même température pendant 2 heures : il ne reste plus qu'à traiter comme ci-dessus le contenu du ballon. Nous avons eu un rendement comparable à celui de l'opération précédente (66 0/0 environ) mais la technique étant somme toute plus délicate et demandant plus de surveillance, nous nous sommes uniquement servis pour la préparation de l'adipate d'éthyle (plus d'un kilog.) nécessaire à notre travail, de l'éthérifi ation en présence de chlorure de calcium qui donne un bon rendement, et un produit pur.

CHAPITRE II

ACTION DES COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS SUR L'ADIPATE D'ÉTHYLE

Au cours de ses belles recherches sur les composés organo-magnésiens et leurs réactions, Grignard (1) a montré que ces composés réagissent sur les éthers-sels, pour donner naissance à des complexes, que l'eau décompose avec mise en liberté d'un alcool tertiaire, sauf pour les éthers formiques qui conduisent, suivant les conditions, soit à un alcool secondaire, soit à un aldéhyde (basse température). Si nous désignons par $R\text{-}CO^2R'$ un éther-sel, R et R' représentant des résidus alcooliques monovalents tels que CH^3, C^2H^5 etc. et par $R''MgX$ un dérivé organo-magnésien R'' représentant un radical monovalent alcoylé, arylé ou aralcoylé et X un halogène (chlore, brome ou iode), nous pourrons résumer de la façon suivante les trois phases de la réaction.

a) Une première molécule de l'organo-magnésien réagit d'abord sur une molécule de l'éther-sel, pour donner, suivant l'équation

(1) Grignard, *C. R.*, t. **132**, p. 336.

ci-dessous, un nouveau complexe magnésien :

$$RCO^2R' + R''MgX = \begin{matrix} R'' \\ R \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ OR' \end{matrix}$$

b) Puis une deuxième molécule de l'organo-magnésien entre en réaction. Il se forme un nouveau complexe, en même temps que prend naissance le dérivé R'OMgX :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ OR' \end{matrix} + R''MgX = \underset{(I)}{\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ R'' \end{matrix}} + \underset{(II)}{R'OMgX}$$

Quand on traite par l'eau acidulée au moyen de l'acide acétique les produits I et II de cette réaction, I donne l'alcool tertiaire :

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C-OH$$

et de l'oxyhalogénure de magnésium :

$$Mg<\!\!\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$$

suivant la formule :

$$\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ R'' \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} R \\ R'' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C-OH + Mg<\!\!\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$$

et la nouvelle combinaison magnésienne se décompose de suite, donnant un sel haloïde soluble de magnésium, de la magnésie et de l'eau :

$$2Mg<\!\!\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix} = MgX^2 + MgO + H^2O$$

Quant au produit II, l'eau le décompose de façon identique,

libérant d'une part de l'alcool primaire R'OH, d'autre part de l'oxyhalogénure de magnésium qui se scinde comme nous l'avons vu plus haut :

$$R'OMgX + H^2O = R'OH + Mg\left\langle\begin{matrix}X\\OH\end{matrix}\right.$$

En résumé, il se libère, dans la réaction, l'alcool tertiaire cherché, l'alcool qui a servi à préparer l'éther-sel, enfin de la magnésie dont une moitié correspond au magnésium de l'organo-magnésien, l'autre étant transformée en sel haloïde. Pour dissoudre la magnésie formée, il suffira donc d'ajouter à l'eau une quantité parfaitement déterminée d'un acide, l'acide acétique par exemple.

Avec l'adipate d'éthyle, qui possède deux fonctions éther-sel, la réaction se passera d'une façon toute identique, la série des réactions énoncées plus haut se succédant pour chaque fonction éther-sel de ce dérivé. Il nous faudra donc employer pour une molécule d'adipate d'éthyle, quatre molécules du dérivé organo-magnésien et avec l'iodure de méthyle par exemple nous obtiendrons la suite de réactions suivantes :

$$\text{(I)}\quad C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}CO^2C^2H^5 + CH^3MgI = C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

$$\text{(II)}\quad C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + CH^3MgI = \left.\begin{matrix}IMgO\\CH^3\\C^2H^5O\end{matrix}\right\rangle C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

$$\text{(III)}\quad \left.\begin{matrix}IMgO\\CH^3\\C^2H^5O\end{matrix}\right\rangle C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + CH^3MgI$$

$$= \left.\begin{matrix}IMgO\\CH^3\\C^2H^5O\end{matrix}\right\rangle C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + C^2H^5OMgI$$

$$\text{(IV)}\quad \left.\begin{matrix}IMgO\\CH^3\\C^2H^5O\end{matrix}\right\rangle C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + CH^3MgI$$

$$= \left.\begin{matrix}IMgO\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\left\langle\begin{matrix}OMgI\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + C^2H^5OMgI$$

(V) $$\begin{matrix}IMgO \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OMgI \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix} + 2H^2O$$

$$= \begin{matrix}OH \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix} + 2Mg\!\!<\!\!\begin{matrix}I \\ OH\end{matrix}$$

Diméthyl-2.7-octanediol-2.7. Oxyiodure de magnésium.

(VI) $$2Mg\!\!<\!\!\begin{matrix}I \\ OH\end{matrix} = MgI^2 + MgO + H^2O$$

La deuxième phase de la réaction (équation 2) pourrait se concevoir autrement ; la molécule d'iodure de méthyle-magnésium pourrait en effet se fixer sur l'extrémité de la chaîne qui a déjà réagi, laissant ainsi libre la deuxième fonction éther-sel :

$$C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OMgI \\ CH^3 \\ OC^2H^5\end{matrix} + CH^3MgI$$

$$= C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OMgI \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix} + C^2H^5OMgI$$

et ce magnésien éther-sel décomposé par l'eau acétique libérerait un éther-sel alcool tertiaire :

$$C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix}$$

Nous ne pouvons choisir entre ces deux hypothèses ; nous avons, en effet, essayé vainement, en employant la technique que nous décrirons plus loin, de faire réagir deux molécules seulement de bromure de phénylmagnésium C^6H^5MgBr, sur une molécule d'adipate d'éthyle dans l'espoir d'obtenir l'éther-alcool :

$$C^2H^5O^2C\text{-}(CH^2)^4\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ C^6H^5 \\ C^6H^5\end{matrix}$$

et nous avons obtenu seulement le tétraphénylhexanediol, dont nous verrons plus loin la préparation par action de quatre molé-

cules de bromure de phényle-magnésium sur une molécule d'adipate d'éthyle. Peut-être, en opérant dans des conditions différentes, à basse température par exemple ou en agitant sans cesse au cours de la réaction, serait-il possible d'obtenir ce composé intermédiaire : nous ne saurions dans tous les cas affirmer sa formation transitoire. Nous n'avons pas d'ailleurs poursuivi ces essais, notre but étant de préparer et d'étudier certains glycols bitertiaires de la série adipique (1).

(1) M. Valeur a cependant observé (expérience inédite) dans l'action du chlorure de benzyle-magnésium sur le succinate d'éthyle, la production d'une lactone :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2 \searrow \\ \qquad\qquad\quad C\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \nearrow \ | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O\text{———}CO \end{array}$$

ce qui vient à l'appui de notre seconde hypothèse.

Nous avons aussi personnellement constaté la formation en quantité importante, dans l'action de quatre molécules de *p*-bromo-anisyle-magnésium sur une molécule d'oxalate d'éthyle d'un acide fondant à 144°, cristallisé en belles aiguilles rayonnantes, donnant avec l'acide sulfurique une coloration rouge et avec l'acide chlorhydrique une jolie coloration violette et dont nous poursuivons l'étude.

CHAPITRE III

DIMÉTHYL-2.7-OCTANEDIOL-2.7

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > \underset{OH}{C}-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{OH}{C} < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} = 174$$

Syn = *tétraméthylhexanediol.*

On connait de nombreuses pinacones méthylées, obtenues d'ailleurs par des réactions chimiques différentes.

La *pinacone ordinaire* ou diméthyl-2.3-butanediol-2.3 :

$$(CH^3)^2C(OH)-C(OH)(CH^3)^2$$

a été découverte par Fittig dans les produits de l'action du sodium sur l'acétone. M. Valeur (1) a observé sa formation dans l'action de quatre molécules d'iodure de méthyle-magnésium sur une molécule d'éther oxalique. Elle cristallise en tables quadratiques et fond à 38°.

La *pinacone malonique* ou diméthyl-2.4-pentanediol-2.4 :

$$(CH^3)^2C(OH)-CH^2-C(OH)(CH^3)^2$$

a été préparée par Frank et Kohn (2), par action de l'alcool

(1) Valeur, *C. R.*, t. **132**, p. 834.
(2) Frank et Kohn, *C.*, t. **1**, p. 347; 1905.

diacétonique :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

sur deux molécules d'iodure de méthyle-magnésium. C'est une huile odorante qui bout à 98° sous 13 mm.

Henry (1) en faisant réagir le bromure de méthyle-magnésium sur le lévulate d'éthyle :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

a obtenu la pinacone succinique :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(CH^3)$$

Zelinsky l'a préparée par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur l'acétonylacétone et enfin M. Valeur, par action de ce même magnésien sur le succinate d'éthyle. Elle fond à 90° à l'état anhydre.

La *pinacone glutarique* ou diméthyl-2.6-heptanediol-2.6 :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(CH^3)^2$$

a été préparée par Rüpe et Schlochow (2), en traitant par l'acide sulfurique le diméthylhepténol et décomposant par un alcali le produit de la réaction. Zelinsky et Kravetz (3) l'ont obtenue par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur le glutarate d'éthyle, Bruylants (4) a décrit une préparation analogue avec le bromure de méthylmagnésium. Elle fond anhydre à 76°-77°, bout à 124° sous 14 mm. et est soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques.

La *pinacone adipique* dont nous allons exposer en détail la préparation et les propriétés a fait l'objet d'une courte note de la part de Zélinsky (5). Cet auteur l'a obtenue par l'action de l'iodure de

(1) Henry, *C. R.*, 8 octobre 1906.
(2) Rüpe et Schlochow (*C. R.*, t. **1**, p. 1368; 1905).
(3) Zélinsky et Kravetz (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **39**, p. 1170, 1907).
(4) Bruylants (*C. R.*, t. **2**, p. 1993; 1909).
(5) Zélinsky (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **38**, p. 931).

méthylmagnésium sur l'éther adipique (1). Il se borne à indiquer le point de fusion (94°) et la propriété de donner un dibromure fusible à 59-60°.

Parmi les homologues supérieurs de la pinacone adipique, nous citerons le diméthyl-2.8-nonanediol-2.8 :

$$(CH^3)^2C(OH)-(CH^2)^5-C(OH))CH^3)^2$$

obtenu par Braun (2) en condensant le dérivé magnésien du dibromopentane-1.4 avec l'acétone (il fond à 77°), le glycol :

$$(CH^3)^2C(OH)-(CH^2)^7-C(OH)(CH^3)^2$$

(fusible à 150°) préparé par Braun et Sobeck (3) par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur la cétone :

$$CH^3-CO-(CH^2)^7-CO-CH^3$$

obtenue par Braun (4) et enfin le glycol en C^{14} de formule :

$$(CH^3)^2C(OH)-(CH^2)^8-C(OH)(CH^3)^2$$

obtenu par Réformatsky (5).

Préparation du tétraméthylhexanediol.

Dans un ballon sec de un litre, nous plaçons 9gr,6 de magnésium en copeaux (4/10 du poids atomique) et nous versons par un entonnoir à robinet 10 cc. d'une solution de 56gr,6 (c'est-à-dire 4/10 de molécule) d'iodure de méthyle dans 200 cc. d'éther séché sur le sodium. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant fermé par un tube renfermant des fragments de chlorure de calcium sec. La réaction s'amorce d'elle-même.

(1) Michiels vient de publier dans le *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, t. **27**, p. 25-26, un procédé identique pour préparer le tétraméthylhexanediol.

(2) Braun (*C.*, t. **2**, p. 1993; 1909).

(3) Braun et Sobeck (*Bull.* t. **44**, p. 1929).

(4) Braun (*Bull.*, t. **40**, p. 3943 ; 1907).

(5) Réformatsky (*D. ch. G.*, t. **44**, p. 1885, 1886; 7.1911).

Nous ajoutons ensuite goutte à goutte le reste de la solution éthérée et terminons la réaction en chauffant au bain-marie jusqu'à dissolution complète du magnésium (2 heures environ). Puis nous versons goutte à goutte, sur la solution d'iodure de méthylmagnésium ainsi obtenue, $20^{gr},2$ (c'est-à-dire 1/10 de molécule) d'adipate d'éthyle dissous dans 100 cc. d'éther anhydre : chaque goutte produit en tombant un bruit analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. Pour terminer la réaction nous chauffons deux heures au bain-marie.

Après repos d'une nuit, le produit de la réaction se présente en deux couches nettement séparées, l'une supérieure incolore, l'autre inférieure noirâtre. Pour décomposer le magnésien complexe ainsi obtenu, nous ajoutons goutte à goutte par le tube à brome 30 grammes d'acide acétique cristallisable dilué dans 200 cc. d'eau distillée, et nous obtenons finalement deux nouvelles couches de liquide : au fond, la couche aqueuse contenant de l'acétate de magnésie, de l'acide acétique en excès, de l'iodure de magnésium et un peu de glycol dissous : elle constitue avant tout une matière première précieuse pour la récupération de l'iode : cependant, pour augmenter le rendement en glycol, il est intéressant de l'épuiser par un peu d'éther qu'on ajoutera au produit ci-dessous.

La couche éthérée surnageante se colore très rapidement en rose au contact de l'air; elle présente une forte odeur caractéristique de menthe et contient en dissolution un excès d'acide acétique, un excès d'adipate d'éthyle ou d'iodure de méthyle, des produits liquides et entraînables à la vapeur d'eau provenant de la déshydratation du glycol, enfin le glycol cherché. Pour isoler ce dernier à l'état cristallisé nous éliminons l'éther et les impuretés signalées ci-dessus

Pour éliminer l'acide acétique nous neutralisons la solution éthérée séparée par décantation de la couche aqueuse en la lavant dans un entonnoir à robinet, avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau distillée : on sèche ensuite sur le sulfate de soude anhydre, puis distille l'éther au bain-marie ; le résidu, rosé, d'une odeur caractéristique de menthe, est constitué par de beaux cristaux imprégnés d'un liquide sirupeux. Les cristaux sont essorés à la trompe, lavés avec quelques gouttes d'éther; ils forment 12 grammes d'un produit blanc qu'on sèche à l'air libre.

La portion non cristallisée qui se trouve dans la fiole à essorer est dissoute dans 100 cc. d'alcool à 90° ; on y ajoute un grand

excès de pastilles de potasse cet alcali ayant pour but de saponifier l'adipate d'éthyle ou l'iodure de méthyle en excès. Le tout est porté une demi-heure à l'ébullition au bain-marie, puis on distille l'alcool, ajoute 50 cc. d'eau et épuise à l'éther. Nous obtenons ainsi une première solution éthérée que nous appellerons *éther alcalin*, qui contient le glycol et ses produits de déshydratation. Puis la solution aqueuse provenant de l'épuisement est acidulée par l'acide chlorhydrique. En épuisant de nouveau par l'éther, nous obtenons une solution que nous nommerons *éther acide* ; elle contient, comme nous le verrons plus loin, de l'acide adipique provenant de l'adipate d'éthyle, qui n'est pas entré en réaction.

Ether alcalin. Pour éliminer les produits de déshydratation du glycol, nous distillons l'éther et entraînons le résidu à la vapeur d'eau ; les produits de déshydratation passent avec cette vapeur d'eau. Après refroidissement, l'eau du ballon où s'est fait l'entraînement est épuisée par l'éther ; ce solvant, après dessiccation sur le sulfate de soude anhydre, abandonne par distillation 4 grammes de glycol très blanc. Le rendement total est donc de 16 grammes, au lieu de 17gr,4, rendement théorique calculé à partir de l'adipate d'éthyle, soit 92 0/0.

Nous n'avons pu, par suite de la faible quantité de produit obtenu, caractériser chimiquement les produits de déshydratation entraînés à la vapeur d'eau ; en opérant sur 60gr,6 d'adipate d'éthyle, nous avons pu cependant isoler, par épuisement de l'eau du ballon récepteur, quelques grammes d'un liquide agréable passant vers 198° et donnant à la combustion

C.	76,81
H.	12,52

ce qui représente une composition voisine de celle de l'oxyde (glycol moins H^2O) que nous décrirons plus loin. Il y a vraisemblablement un peu de glycol entraîné, ce qui diminue le pourcentage d'hydrogène dans le produit analysé.

Ether acide. — Dans toutes nos opérations, même quand nous avons chauffé le magnésien définitif 10 heures au bain-marie dans l'espoir d'avoir une réaction plus complète, nous avons trouvé un excès d'adipate d'éthyle, c'est-à-dire isolé par distillation de l'éther acide, quelques cristaux d'un corps fondant nettement à 149-150° après recristallisation dans l'eau chaude et constitués par de l'acide adipique pur.

Dosage de l'eau de cristallisation du corps isolé. — Les 16 grammes du corps obtenu que nous supposons être le glycol cherché sont purifiés par recristallisation dans l'eau bouillante. Nous avons constaté que les cristaux ainsi obtenus sont constitués par un hydrate qui, après deux jours de dessiccation à l'air libre, fond à 59°.

La formation d'hydrates par cristallisation des glycols méthylés dans l'eau semble d'ailleurs fréquente. La pinacone ordinaire ou diméthyl-2.3-butanediol-2.3 se combine aisément à l'eau, pour donner l'*hydrate de pinacone :*

$$C^6H^{14}O^2 + 6\,H^2O$$

(Fittig), qui cristallise en belles tables quadrangulaires fusibles à 46°,5. C'est d'ailleurs à cause de cette propriété que Staedeler a donné à ce glycol le nom de *pinacone*, pour rappeler sa propriété de former un hydrate cristallisé en tables. Par contre, le *diméthyl-1.1-diéthyl-2.2-glycol :*

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}C(OH)(C^2H^5)^2$$

obtenu par Meerwein et Splittegard (1) par action de l'iodure d'éthyle-magnésium sur l'oxyisobutyrate de méthyle ne donne pas d'hydrate avec l'eau.

La *pinacone succinique* cristallise dans l'eau avec 6 molécules du solvant, la *pinacone glutarique* (2) avec une molécule.

Nous avons d'abord constaté que notre hydrate ne se volatilise pas dans le vide comme le fait l'hydrate de pinacone, qui possède une grande tension de vapeur à la température ordinaire et se volatilise à la façon du camphre, puis nous avons dosé dans notre hydrate l'eau de cristallisation en opérant sur un produit séché deux jours à l'air libre que nous avons placé dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Nous avons trouvé :

Substance........................	1gr169
Perte d'eau........................	0gr202

(1) Meerwein et Splittegard, *Ann. Chem.*, t. **396**, p. 200-264, 3.1913.
(2) Bruylants, *C.*, 199, 2.7097.

soit 17.28 0/0 d'eau de cristallisation ; or le calcul pour l'hydrate :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(CH^3)^2 + 2H^2O$$

donne 17.14 0/0 ; c'est donc cet hydrate que nous avons obtenu.

Combustion. — En le séchant dans le vide sulfurique, nous avons obtenu un produit anhydre fondant à 92°, qui nous a donné à la combustion les résultats suivants :

	gr
Substance	0,2328
CO^2	0,5897
H^2O	0,2718

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2$
C	69,08	69,54
H	12,97	12,64

Le produit isolé dans notre réaction a donc bien la formule brute du diméthyl-2.7-octanediol-2.7. Il cristallise dans l'eau en lames minces, nacrées, quadrangulaires, est soluble dans l'éther, l'alcool et se dissout dans l'acide sulfurique, sans donner de coloration ; sa solution à froid dans l'acide acétique ne précipite pas par addition de cinq fois son volume d'eau.

Pour établir que ce corps possède deux fonctions alcool, nous avons préparé successivement les éthers dichlorhydrique et diacétique.

Dichloro-2.7-diméthyl-2.7-octane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{C} \!<\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Syn = *Ether dichlorhydrique du tétraméthylhexanediol.*

Nous avons préparé notre éther dichlorhydrique d'abord avec l'acide chlorhydrique gazeux, ensuite avec la solution aqueuse de cet acide.

1° *Avec l'acide chlorhydrique gazeux.* — On dissout à froid

5 grammes de glycol séché dans le vide sulfurique dans 400 grammes de toluène sec bien rectifié (on peut aussi employer comme dissolvant l'alcool qui dissout beaucoup mieux le glycol et employer seulement 50 centimètres cubes d'alcool absolu). On met la solution dans la glace fondante et on y fait passer pendant 15 minutes un courant de gaz chlorhydrique séché sur l'acide sulfurique pur : la solution se trouble et des gouttelettes d'eau tombent au fond du ballon, indiquant que la réaction cherchée s'effectue. On décante l'eau, sèche le toluène sur le sulfate de soude sec, distille au bain-marie dans le vide jusqu'à résidu de 15 centimètres cubes environ ; à l'air le résidu laisse cristalliser 4 grammes d'un produit blanc fondant mal vers 40°, qui, recristallisé dans l'alcool absolu, donne de beaux cristaux blancs d'une odeur agréable rappelant le musc et qui, séchés à l'air fondent bien à 49°; on y caractérise facilement le chlore par la chaux, puis on le dose par le procédé suivant : on prend 0gr,1863 de substance séchée à l'air, car dans le vide sulfurique il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique ; on dissout un gramme de sodium dans 50 centimètres cubes d'alcool absolu dans une fiole d'Erlenmeyer; on y ajoute la substance et porte une demi-heure au bain-marie bouillant avec un tube long comme réfrigérant ascendant ; on y ajoute 10 centimètres cubes d'eau, puis un excès d'acide nitrique et de nitrate d'argent et on pèse le chlorure d'argent précipité.

Dosage du chlore :

Substance	0gr1863
AgCl	0gr2576

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}Cl^2$
Cl	33,59	33,64

Le produit isolé fondant à 69° est donc *l'éther dichlorhydrique du tétraméthylhexanediol* ou *diméthyl-2.7-dichloro-2.7-octane :*

$$(CH^3)^2CCl\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CCl(CH^3)^2$$

2° *Avec l'acide dissous.* — On prend 3 grammes du glycol cristallisé et 30 centimètres cubes de solution officinale d'acide chlorhydrique, on jette le glycol dans la solution chlorhydrique.

Des gouttes huileuses légèrement jaunâtres montent à la surface quelques instants après le mélange des deux corps. Après une

heure de contact la couche huileuse surnageante est entièrement cristallisée.

Les cristaux blancs, légèrement grisâtres, obtenus sont séparés à la trompe, lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le nitrate d'argent. On essore, sèche à l'air et fait recristalliser dans l'alcool.

Les cristaux obtenus, très blancs, d'odeur agréable, sont séchés à l'air. Ils fondent bien à 49° comme le dichloro-2.7-diméthyl-2.7-octane préparé ci-dessus.

Ether diacétique du diméthyl-2.7-octane-diol-2.7.

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2C-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-C(CH^3)^2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O-COCH^3 \qquad\qquad\quad O-COCH^3\end{array}$$

On chauffe cinq heures au bain d'huile dans un ballon sec surmonté d'un réfrigérant ascendant : 10 grammes du glycol séché dans le vide sulfurique, 50 grammes d'anhydride acétique et 5 grammes d'acétate de soude fondu et sec. (Il ne semble pas y avoir de réaction à froid). On verse dans trois volumes d'eau distillée et laisse une nuit en contact; on obtient un liquide fortement coloré en noir qu'on épuise à l'éther. Ce solvant est séché sur le sulfate de soude anhydre puis, on le distille au bain-marie; il reste environ 10 grammes d'un produit noir odorant qu'on fractionne dans le vide en deux portions :

1° 2-3 grammes d'un liquide d'odeur agréable passant de 132° à 150° sous 19 millimètres ;

2° 5-6 grammes d'un liquide peu odorant passant de 152° à 155° sous 19 millimètres.

La première portion a été fractionnée en deux parties égales, 110-120° sous 18 millimètres et 120-126° sous 18 millimètres; la deuxième portion surtout était odorante. On a déterminé l'indice de saponification (V. *Technique* ci-dessous) sur la portion 110-120° et cette détermination nous a montré que c'était presque entièrement l'éther monoacétique :

$$(CH^3)^2C(OH)-(CH^2)^4-C(CO^2-CH^3)(CH^3)^2$$

qui la constituait; il y avait d'ailleurs une trop faible quantité de

substance pour qu'il nous fût possible de purifier ce corps par distillation fractionnée.

La portion 152-155° a été elle aussi scindée en deux : 1 gramme passant avant 150°,5 sous 17 millimètres et 4 grammes passant de 150°,5 à 151° sous 17 millimètres, cette dernière partie étant complètement inodore. On a fait une combustion de ce produit et pris son indice de saponification.

Combustion :

	gr
Substance........................	0,2326
CO^2...............................	0,5574
H^2O...............................	0,2247

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{26}O^4$
C............................	64,96	65,11
H............................	10,73	10,07

De plus, nous avons pris $1^{gr},0590$ du liquide et déterminé son indice de saponification. Pour cela, on y ajoute 25 cc. d'une solution de potasse alcoolique dont 10 cc. = $10^{cc},3$ d'acide chlorhydrique normal, c'est-à-dire que les 25 cc. de solution alcaline équivalent à $25^{cc},75$ d'acide chlorhydrique normal. On chauffe une demi-heure dans une fiole d'Erlenmeyer avec un tube long et large comme réfrigérant ascendant : on laisse refroidir et ajoute 2 gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 5 0/0 et 10 cc. d'eau distillée ; il faut pour décolorer le mélange $17^{cc},5$ d'acide chlorhydrique normal. Par suite, l'acide normal correspondant à la potasse employée dans la saponification est 25,75 — 17,5 = $8^{cc},25$. Il a donc fallu pour saponifier 1,0590 de produit $0,056 \times 8,25 = 0^{gr},4620$ de potasse, or la théorie est 0,459 et cette nouvelle analyse confirme les résultats de la combustion ; le produit passant à 150°,5-151° sous 17 mm. est l'*éther diacétique du diméthyl-2.7-octanediol-2.7*.

Il est assez curieux de remarquer que l'anhydride acétique éthérifie ce glycol sans le déshydrater.

DIMÉTHYL-2.7-OCTANEDIÈNE-2.7

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C=CH-CH^2-CH^2-CH=C \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Syn = *tétraméthylhexanediène.*

Nous avons trouvé dans la littérature chimique deux carbures diéthyléniques de formule analogue à celle du composé dont nous allons décrire la préparation.

Le *tétraméthyléthylène :*

$$(CH^3)^2C=C(CH^3)^2$$

qui s'obtient par déshydratation de l'alcool pinacolique :

$$(CH^3)^3C-CHOH-CH^3$$

au lieu du diméthyl-3,3-butène-1 :

$$(CH^3)^3C-CH=CH^2$$

attendu et se prépare en traitant l'iodure du diméthylisopropylcarbinol :

$$(CH^3)^2C(OH)-CH(CH^3)^2$$

par la potasse alcoolique.

Le *tétraméthylallène* :

$$(CH^3)^2C=C=C(CH^3)^2$$

ou diméthyl-2,4-pentanediène-2.3, préparé par Henry en chauffant avec de la potasse alcoolique le mélange des chlorures :

$$C^7H^{11}Cl^2 \quad \text{et} \quad C^7H^{13}Cl$$

obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'isobutyrone :

$$(CH^3)^2CH-CO-CH(CH^3)^2$$

est un liquide incolore d'odeur très désagréable, bouillant à 70°, qui dérive théoriquement du diméthyl-2.4-pentanediol-2.4 :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(CH^3)^2$$

ou pinacone malonique, par perte de deux molécules d'eau.

Pour préparer notre carbure, nous avons fait réagir la pyridine sur l'éther dichlorhydrique du tétraméthylhexanediol. On dissout 10 grammes de cet éther dans 300 cc. d'alcool à 90° et on verse petit à petit 20 grammes de pyridine bien rectifiée. On chauffe 10 heures au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. A ce moment, on verse dans un demi-litre d'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à acidité au tournesol : on épuise à l'éther pour dissoudre les gouttelettes huileuses qui surnagent ; cet éther est lavé à l'eau pour enlever l'excès d'acide chlorhydrique, puis est séché sur le sulfate de soude anhydre.

Le liquide qu'on obtient en distillant cet éther au bain-marie est fractionné dans le vide, ce qui donne 5 à 6 grammes d'un liquide passant bien de 163°,5 à 164°,5 qui a donné à la combustion les résultats suivants :

	gr
Substance	0,1678
CO^2	0,5330
H^2O	0,2038

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$
C	86,62	86,95
H	13,49	13,04

Le liquide doué d'une légère odeur terpénique, soluble dans l'alcool et le benzène, que nous avons obtenu, possède donc la composition centésimale du diméthyl-2.7-octanediène-2.7. Il possède deux doubles liaisons et fixe quatre atomes de brome. Pour le prouver, nous avons préparé deux solutions, une solution chloroformique de brome sec contenant 4gr,80 de brome pour 81gr,50 de solvant et une solution chloroformique de carbure avec : carbure 0gr,30 et chloroforme 50 grammes. On laisse tomber dans cette dernière solution contenue dans une fiole d'Erlenmeyer la solution de brome contenue dans une burette ; on refroidit de temps en temps. Il est nécessaire d'employer 11gr,25 de solution bromée pour obtenir la coloration du chloroforme sans dégagement bromhydrique, soit sensiblement 0gr,68 de brome : or la théorie pour

la fixation de 4 atomes de brome sur 0gr,30 de diméthyl-2.7-octanediène-2.7 est 0gr,66 ce qui confirme notre formule. La solution chloroformique provenant de cette réaction, évaporée, ne nous a pas donné de dérivé bromé cristallisé.

OXYDE DU DIMÉTHYL-2.7-OCTANEDIOL-2.7

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}C \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \quad \text{(les deux C reliés par O)}$$

De nombreux oxydes dérivés des pinacones ont été préparés par des techniques différentes.

L'oxyde de la pinacone ordinaire, ou *oxyde de tétraméthyléthylène* :

$$(CH^3)^2\text{–}C — C(CH^3)^2 \quad \text{(les deux C reliés par O)}$$

a été obtenu par Eltekow (1) par action de la potasse sur la monochlorhydrine :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{–}CCl(CH^3)^2$$

de cette pinacone. Il réagit énergiquement sur l'eau, pour donner l'hydrate de pinacone. Prilejaief (2) l'a préparé en oxydant le tétraméthyléthylène par le peroxyde de benzoyle.

La pinacone malonique (3) :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{–}CH^2\text{–}C(OH)(CH^3)^2$$

quand on la distille à la pression ordinaire avec une goutte d'acide sulfurique ne donne pas l'oxyde, mais à côté de sous-produits, l'alcool non saturé

$$CH^3\text{–}\underset{\underset{CH^2}{\|}}{C}\text{–}CH^2\text{–}C(OH)(CH^3)^2$$

ou 2.4-diméthylpentène-4-ol-2 qui, traité par le permanganate de

(1) Eltekow. *D. ch. G*, t. **16**. p. 399; 1883.
(2) Prilejaief. *Journ. Soc. phys. chim, R.*, t. **42**, p. 1387, 1418; 1910.
(3) Frank et Kohn. *C. R.*, t. **2**, p. 1599; 1907.

potassium, donne la lactone de l'acide diméthyl-2.4 pentanediol-2.4-oïque-1.

La pinacone succinique (1):

$$(CH^3)^2C(OH)-CH^2-CH^2-C(OH)(CH^3)^2$$

traitée par l'acide sulfurique étendu, même à froid, donne *l'oxyde de tétraméthylène-tétraméthylé symétrique*:

$$(CH^3)^2C-CH^2-CH^2-C(CH^3)^2 \quad \text{(les deux C liés à O)}$$

liquide incolore, mobile, d'odeur agréable qui bout à 116-117° et fixe le brome en donnant un corps solide incolore.

M. Valeur (2) a également obtenu un oxyde provenant de la déshydratation d'un glycol de type :

$$RRC(OH)-(CH^2)^n-C(OH)RR$$

En traitant en effet le tétraphénylbutanediol :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-CH^2-CH^2-C(OH)(C^6H^5)^2$$

par l'acide acétique bouillant, il a obtenu un corps de formule $C^{28}H^{24}O$ qui n'est pas le *tétraphénylbutène-ol :*

$$(C^6H^5)^2C(OH)-CH^2-CH=C(C^6H^5)^2$$

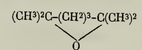
car il se comporte comme saturé, difficilement oxydable, et reste inaltéré par action du sodium en présence d'alcool amylique bouillant; c'est le *tétraphényltétrahydrofurfurane*, produit résultant de la perte d'une molécule d'eau entre les deux fonctions alcool tertiaire du glycol :

$$(C^6H^5)^2C-CH^2-CH^2-C(C^6H^5)^2 \quad \text{(les deux C liés à O)}$$

Enfin la pinacone glutarique (3) par action de l'acide sulfurique

(1) Henry. *C. R.*, 8 octobre 1906.
(2) Valeur, *C. R.*, t. **136**, p. 694.
(3) Bruylats, *C.*. t. **2**, p. 797; 1909.

dilué à 100° donne l'oxyde de *tétraméthylpentaméthylène* :



liquide incolore, à odeur de terpène qui bout à 141-143°. Hans-Rüpe et Schlochow (1) l'ont obtenu en dissolvant le glycol pulvérisé dans l'acide sulfurique à 70 0/0. Par action de l'acide bromhydrique acétique sur cet oxyde, ils ont obtenu le dérivé $C^9H^{19}OBr$ cristallisé en belles aiguilles.

Des expériences préliminaires nous ont montré que la déshydratation du tétraméthylhexanediol par l'acide sulfurique dilué est assez lente. En entraînant par la vapeur d'eau le glycol dissous dans une solution d'acide sulfurique à 5 0/0 nous avons obtenu un liquide odorant bouillant à 198° sous pression ordinaire et à 102°,5 sous 24 mm. Ce corps nous a donné à la combustion C=76,65, H=12,59 chiffres voisins de ceux que nous trouverons par le calcul pour l'oxyde $C^{10}H^{20}O$: C=76,92 et H=12,82. Il y a cependant pénurie d'hydrogène ce qui nous semble dû à la présence d'un peu de glycol non déshydraté.

Aussi, pour préparer l'oxyde cherché, avons-nous augmenté le titre de l'acide et traité 10 grammes de tétraméthylhexanediol par 200 cc. d'acide sulfurique à 12 0/0 pendant cinq heures au bain-marie bouillant et c'est le produit de cette opération que nous avons entraîné à la vapeur d'eau. L'eau du ballon récepteur a été épuisée par l'éther. Ce solvant séché sur le sulfate de soude anhydre, puis distillé au bain-marie, abandonne huit grammes d'un liquide d'odeur agréable qui, rectifié à la pression ordinaire, passe presque entièrement à 157°-158°.

Combustion :

	gr
Substance........................	0,2210
CO^2..............................	0,6212
H^2O..............................	0,2607

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{20}O$
C............................	76,65	76,92
H............................	13,10	12,82

(1) Hans Rüpe et Schlochow, *C.*, 190, t. 1, p. 1368 ; 1905.

Ce produit de déshydratation ne fixe pas nettement le brome en solution chloroformique comme le ferait l'alcool éthylénique :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C(CH^3)^2$$

dont on pourrait aussi concevoir la formation par élimination d'une molécule d'eau dans la molécule du tétraméthylhexanediol.

Nous le considérerons donc comme étant l'oxyde cherché (1).

C'est un liquide d'odeur agréable, soluble dans l'alcool, l'éther, qui ne donne pas d'hydrate cristallisé avec l'eau. Versé dans un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, il ne semble pas donner l'éther dichlorhydrique du glycol. (Il n'y a pas de cristallisation même après plusieurs semaines).

DIÉTHYL-3.8-DÉCANEDIOL-3-8

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\underset{OH}{\underset{|}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} = 230$$

Syn= *Tétraéthylhexanediol.*

Par action de quatre molécules d'iodure d'éthyle-magnésium sur une molécule de succinate d'éthyle, M. Valeur (2) a obtenu le *diéthyl-3.6-octanediol-3.6* :

$$(C^2H^5)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(C^2H^5)^2$$

Pour préparer le tétraéthylhexanediol, nous avons fait réagir, suivant la technique indiquée pour le dérivé méthylé, $20^{gr},2$ d'adipate d'éthyle dissous dans 100 cc. d'éther anhydre sur une solution éthérée d'iodure d'éthyle-magnésium préparée au moyen

(1) Michiels vient de publier dans le *Bull. de la Soc. Chim. de Belgique*, t. **27**, p. 25-26 une courte étude sur ce corps qu'il appelle *oxyde de tétraméthylhexaméthylène* sans d'ailleurs justifier ni l'appellation, ni la formule.

(2) Valeur. *C. R.*, t. **182**, p. 834.

de 9gr,6 de magnésium, 62gr,40 d'iodure d'éthyle (1) et 200 cc. d'éther anhydre. Nous avons obtenu, avec un rendement moyen de 70 0/0, un produit blanc, qui cristallise dans l'acétone en donnant de gros rhomboèdres. On fait recristalliser une fois encore dans l'alcool et obtient un produit fondant à 72°-73°.

Combustion :

	gr
Substance	0,3225
CO^2	0,8617
H^2O	0,3696

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{30}O^2$
C	72,87	73,04
H	12,73	13,04

Le corps analysé est donc le tétraéthylhexanediol, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, insoluble ou très peu soluble dans l'eau.

DIPROPYL-4-9-DODÉCANEDIOL-4-9

$$\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix} \Big\rangle \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} \Big\langle \begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix} = 286$$

Syn = *Tétrapropylhexanediol.*

Pour préparer ce glycol, nous avons mis en œuvre suivant la technique indiquée plus haut p. 21 : 9gr,6 de magnésium, 68 grammes d'iodure de propyle et 20gr,2, d'adipate d'éthyle.

Le rendement en corps cristallisé a été très faible, un gramme seulement, le produit de la réaction étant constitué presque uniquement par un liquide visqueux à odeur très nette de chanvre indien, dont il nous a été impossible d'établir la composition.

(1) Certaines opérations faites avec le bromure d'éthyle nous ont donné des résultats comparables à ceux obtenus avec l'iodure.

Le produit solide, recristallisé dans l'alcool fond à 93°. Il est séché dans le vide sulfurique, puis analysé :

Combustion :

	gr
Substance........................	0,2340
CO^2........................	0,6451
H^2O........................	0,2830

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{38}O^2$
C........................	75,18	75,52
H........................	13,43	13,28

Le tétrapropylhexanediol ainsi isolé est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone (1).

TÉTRAPHÉNYL-1.1.6.6-HEXANEDIOL-1.6.

$$(C^6H^5)_2\mathrm{C(OH)}-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-\mathrm{C(OH)}(C^6H^5)_2 = 422$$

On connaît depuis longtemps la pinacone phénylée la plus simple la *benzopinacone* :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-C(OH)(C^6H^5)^2$$

isolée par Linnemann (2) dans l'action de l'hydrogène naissant sur la benzophénone. M. A. Valeur (3) l'a obtenue avec des rendements sensiblement théoriques, dans l'action du bromure de phé-

(1) Nous n'avons pu isoler le *tétraamylhexanediol* dans l'action de quatre molécules d'iodure d'amyle-magnésium sur une molécule d'adipate d'éthyle. Le produit de cette réaction est resté visqueux depuis plusieurs années malgré toutes les tentatives pour le faire cristalliser.

(2) Linnemann, *Ann. der. Chem. u. Pharm.*, 1855, p. 29.

(3) Valeur, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 1217, 1904.

nyle magnésium sur les oxalates de méthyle et d'éthyle. Le même auteur l'a préparée au moyen du benzile :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

et du bromure de phényle magnésium.

En faisant agir quatre molécules de bromure de phényle magnésium sur une molécule de succinate d'éthyle, M. Valeur (1) a obtenu le *tétraphénylbutanediol* :

$$(C^6H^5)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(C^6H^5)^2$$

fondant à 208°.

Pour préparer le tétraphényl-hexanediol, nous avons opéré comme il a été indiqué page 21 pour le diméthyl-2.6-octanediol-2.6 en employant 9gr,6 de magnésium, 65 grammes de bromobenzène rectifié, 20gr,2 d'adipate d'éthyle et les mêmes quantités d'éther anhydre et d'acide acétique.

En laissant reposer quelques jours le produit de la réaction avant de le décomposer par l'eau acidulée, on remarque au fond du ballon de magnifiques cristaux vert noirâtre noyés dans un liquide de même couleur. On décompose par l'acide acétique étendu, on chauffe le mélange pour distiller l'éther et l'on entraîne à la vapeur d'eau : du diphényle passe en abondance et cristallise rapidement dans le ballon récepteur; il est facile à caractériser par son odeur et mieux par son point de fusion 70°. Le magnésium dans la réaction semble agir partiellement comme le sodium dans la réaction de Würtz et provoquer la duplication du radical initial :

$$\begin{matrix} C^6H^5Br \\ C^6H^5Br \end{matrix} + Mg = \underset{\text{Diphényle.}}{(C^6H^5)^2} + MgBr^2$$

MM. R. Meyer et Tögel ont même montré que le bromobenzène peut donner jusqu'à 64 0/0 de biphényle, en présence d'une trace d'humidité et de magnésium en milieu éthéré.

Il est nécessaire de pousser l'entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne distille plus de diphényle. Le produit restant dans le ballon est alors essoré à la trompe, séché à l'air puis

(1) Valeur, *C. R.*, t. 136, p. 694.

recristallisé dans l'alcool bouillant. Finalement, nous obtenons un produit très blanc, sans odeur, qui, séché dans le vide sulfurique, fond bien à 211°,5.

Combustion :

Substance	0,3146 gr
CO^2	0,9836
H^2O	0,2084

	Trouvé.	Calculé pour $C^{30}H^{30}O^2$
C	85,27	85,30
H	7,36	7,10

Le tétraphénylhexanediol analysé est donc complètement privé de diphényle. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le toluène, l'alcool éthylique, l'alcool amylique, la pyridine, l'acétone, l'éther et la benzine.

Il ne donne pas de coloration au contact de l'acide chlorhydrique concentré, mais donne à froid une belle coloration rouge orangé au contact de l'acide sulfurique pur, les parties exposées à l'air sur le bord de la capsule prenant une coloration bleu pâle. Du produit de cette action, nous avons pu isoler en petite quantité un produit fondant bien à 148° en un liquide incolore et ne donnant plus qu'une légère coloration jaune au contact de l'acide sulfurique.

Les cristaux obtenus par recristallisation dans l'acétone deviennent rapidement opaques par exposition à l'air, ce qui indique la présence d'acétone de cristallisation. Le fait est d'ailleurs fréquent dans cette série ; la benzopinacone cristallise avec deux molécules d'acétone, le tétraphénylbutanediol avec une molécule (1) et nous avons constaté le même fait sur la pinacone anisique préparée par nous par action de quatre molécules de *p*-bromoanisyle-magnésium sur une molécule d'oxalate d'éthyle.

Certaines pinacones subissent par simple fusion une modification importante dans leur structure chimique. La benzopinacone :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-C(OH)=(C^6H^5)^2$$

(1) Valeur, *C. R.*, t. **136**, p. 694.

se décompose en fondant à 168° en benzhydrol :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

et benzophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

le mélange ne reprenant pas l'état solide par refroidissement. De même l'anisylpinacone (1) :

$$(OCH^3\text{-}C^6H^4)^2{=}C(OH)\text{-}C(OH){=}(C^6H^4OCH^3)^2$$

fond à 182°, mais si on reprend le point de fusion une heure après sur le même produit, on trouve qu'il fond à 117-118°.

Le tétraphénylhexanediol, au contraire, fondu dans un tube étroit à 211°,5, reprend l'état cristallin à 163° et la deuxième fusion redonne exactement le même chiffre 211°,5.

DÉSHYDRATATION DU TÉTRAPHÉNYLHEXANEDIOL

Tétraphényl-1.1.6.6-hexanediène-1.6.

$$(C^6H^5)^2C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C(C^6H^5)^2$$

La question de la déshydratation des pinacones surtout celle de la pinacone ordinaire :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}C(OH)(CH^3)^2$$

a donné naissance à de nombreux travaux. Cette dernière, chauffée avec les acides dilués, se change par perte d'eau en un dérivé acétonique la *pinacoline* :

$$(CH^3)^2C(OH)\text{-}C(OH)(CH^3)^2 = (CH^3)^3C\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O$$

l'acide sulfurique agit de même à 0° sur la pinacone anhydre.

(1) Non publié.

Pour les autres pinacones de même série, la *transposition pinacolique* s'effectue seulement lorsque les radicaux substitués sont strictement inaptes comme C^6H^5 à fournir à l'oxhydryle du carbone voisin un atome d'hydrogène. Quand les méthyles sont remplacés par des radicaux éthylés, butylés, moins résistants, l'on n'obtient que des carbures et des oxydes d'éthylène mais pas de pinacolines (Lieber, Zumpfe, Kohn, Samel) (1).

Le *tétraphénylbutanediol* (2) traité par l'acide acétique bouillant, perd une molécule d'eau, en donnant un anhydride fusible à 182°. Traité par le même acide en présence d'un dixième d'acide chlorhydrique ou d'un quinzième d'acide sulfurique ce glycol donne par perte de deux molécules d'eau le tétraphénylbutanediène, carbure $C^{28}H^{22}$ fusible à 202°.

Enfin M. Valeur a montré que le *tétrabenzylbutanediol,* glycol fusible à 128° n'était pas altéré par l'acide acétique bouillant.

Nous avons fait deux expériences dans l'intention d'obtenir les produits de déshydratation du tétraphénylhexanediol ; l'une avec l'acide acétique pur, l'autre avec le même acide additionné d'un dixième de son poids d'acide chlorhydrique concentré : dans les deux cas, nous avons obtenu le *tétraphénylhexanediène*, carbure diéthylénique dérivant du tétraphénylhexanediol par perte de deux molécules d'eau.

1° *Acide acétique seul.*

Nous avons fait bouillir un quart d'heure à feu nu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant 5 gr. de tétraphénylhexanediol pur et sec et 100 gr. d'acide acétique cristallisable. Il cristallise par refroidissement un corps qui, recristallisé dans l'alcool, fond bien à 108°. Rendement 4 gr. Nous avons fait deux combustions.

Combustion :

Substance	0gr,3067	0gr,2875
CO^2	1,0421	0,9761
H^2O	0,1875	0,1789

(1) Voir aussi Meerwein, *Ann. Chem.*, t. **396**, p. 200, 264, 3.1913, qui a étudié l'action des acides étendus sur les pinacones dissymétriques.

(2) Valeur, *C. R.*, t. **136**, p. 694.

	Trouvé.	
	I	II
C	92,66	92,59
H	6,80	6,91

	Calculé pour le carbure $C^{30}H^{26}$	Calculé pour l'oxyde $C^{30}H^{28}O$
C	93,26	89,10
H	6,74	6,93

Le corps analysé est donc bien le tétraphénylhexanediène. Il donne de beaux cristaux à reflets verts et sa solution chloroformique fixe le brome en solution chloroformique sans dégagement d'acide bromhydrique. Par évaporation du produit de cette réaction, on obtient un dérivé qui, recristallisé, dans l'acétone fond avec décomposition vers 140°. Nous n'avons pu, malgré de nombreux essais, obtenir à l'état de pureté le tétrabromure qui vraisemblablement se forme dans cette réaction. Cette fixation de brome différencie nettement notre carbure de carbures éthyléniques voisins comme le *tétraphényléthylène* :

$$(C^6H^5)^2C{=}C(C^6H^5)^2$$

le *tétraphénylbutanediène* (1) :

$$(C^6H^5)^2C{=}CH{-}CH{=}C(C^6H^5)^2$$

qui, bien que possédant deux doubles liaisons, ne fixent pas le brome par addition. D'autre part, nous n'avons pas trouvé dans la littérature chimique d'exemple de dérivé tétrabromé des pinacones se préparant par fixation directe du brome sur le carbure diéthylénique dérivant de la pinacone.

2° *Acide acétique en présence d'acide chlorhydrique.*

Nous avons fait la même opération que ci-dessus en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Rendement = 4 grammes d'un produit qui cristallise par refroidissement.

(1) Valeur, *C. R.*, t. 136, p. 694.

Il fond à 108° après recristallisation dans l'alcool et additionné de parties égales du produit obtenu par action de l'acide acétique seul, fond bien à 108°. L'action combinée des deux acides conduit donc encore au tétraphénylhexanediène.

TÉTRAPHÉNYL-1.1.6.6-HEXANE.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Il existe plusieurs carbures saturés de formule analogue à celle du tétraphénylhexane ; nous citerons le *tétraphénylméthane* :

$$C(C^6H^5)^4$$

le *diméthyl-2.4-pentane* (1) :

$$(CH^3)^2CH-CH^2-CH(CH^3)^2$$

puis trois carbures dont la chaîne la plus longue possède un nombre pair d'atomes de carbone et qui se préparent facilement par la méthode de Würtz : ce sont le *diméthyl-2.3-butane* ou *diisopropyle :*

$$(CH^3)^2CH-CH(CH^3)^2$$

le *diméthyl-2.5-hexane* ou *diisobutyle :*

$$(CH^3)^2CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)^2$$

et enfin le *diméthyl-2.7-octane* ou *diamyle :*

$$(CH^3)^2CH-(CH^2)^4-CH(CH^3)^2$$

obtenu par Frankland (2) par action de l'amalgame de zinc sur l'iodure d'amyle en vase clos.

(1) Khonine, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1905, p. 521.
(2) Frankland, *Chem. Soc. quart. Journ.*, 1850, p. 32.

Ce dernier carbure qui bout à 158-160°, a d'ailleurs été trouvé par Pelouze et Cahours dans la partie du pétrole d'Amérique passant de 160° à 162°.

C'est en hydrogénant le tétraphénylhexanediène que nous préparons le tétraphénylhexane par une technique identique à celle qui a servi à la préparation du *tétraphénylbutane* (1). On dissout au bain de sable dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant 7 grammes du carbure dans 250 grammes d'alcool amylique. On y ajoute, par fragments de 2 grammes environ, 20 grammes de sodium (Théorie = 1gr,84) : l'opération est terminée par une ébullition prolongée jusqu'à disparition complète du sodium puis le mélange a été versé dans la solution : acide acétique crist. 60 grammes, eau 1 litre. Il cristallise presque de suite un produit blanc qui, recristallisé dans l'alcool, puis séché dans le vide, fond bien à 104°. Il ne fixe plus le brome en solution chloroformique.

Combustion :

	gr
Substance	0,1559
CO^2	0,5306
H^2O	0,1067

	Trouvé.	Calculé pour $C^{30}H^{30}$
C	92,82	92,81
H	7,60	7,18

Nous ne pouvons envisager la fixation de H^2 seulement qui donnerait le carbure non saturé $C^{30}H^{28}$ dont le pourcentage en carbone et en hydrogène :

C	92,78
H	7,21

diffère très peu des résultats de notre combustion. Notre carbure en effet, ne fixe plus le brome et nous avons vu plus haut (V. *Tétraphénylhexanediène*) que cet halogène sature complètement les liaisons éthyléniques des corps de cette série. Le corps analysé est donc un carbure saturé.

(1) Valeur, *C. R.*, t. 136, p. 694.

Oxydation du tétraphénylhexanediène. Passage de la série adipique à la série succinique.

Historique.

D'après Linnemann, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique transforment la *pinacone* ordinaire en acétone.

Couturier d'autre part a montré que le *tétraméthyléthylène :*

$$(CH^3)^2C=C(CH^3)^2$$

oxydé par le permanganate de potassium, donne de l'acétone et de la pinacone.

M. Valeur (1), enfin, a oxydé par le permanganate acide ou mieux par l'acide chromique le *tétraphénylbutanediol :*

$$(C^6H^5)C(OH)-CH^2-CH^2-C(OH)(C^6H^5)^2$$

et obtenu ainsi de l'acide carbonique et de la benzophénone. Depuis, nous avons, sur ses indications, transformé intégralement la *benzopinacone:*

$$(C^6H^5)^2C(OH)-C(OH)(C^6H^5)^2$$

en *benzophénone :*

$$C^6H^5-CO-C^6H^5$$

réalisant ainsi une préparation nouvelle de cette importante cétone, Pour cela, nous avons chauffé deux heures au bain d'huile à 180°, 10 grammes de benzopinacone (Température extérieure du bain = 230°).

Le mélange de benzophénone et de benzhydrol :

$$C^6H^5-CO-C^6H^5 \text{ et } C^6H^5-CHOH-C^6H^5$$

obtenu, a été traité par l'acide chromique pour transformer ce der-

(1) Valeur, *C. R.*, t. 136, p. 694.

nier alcool en benzophénone. Pour cela, nous avons dissous le mélange dans 50 cc. d'acide acétique cristallisable et à l'ébullition nous avons ajouté petit à petit la solution :

Acide acétique..............	10 grammes
Acide chromique............	4 cc. de solution, dont 1 cc. = 0gr70 CrO^3.

la réaction est très vive et le liquide à la fin de l'opération possède une jolie coloration verte.

Le liquide refroidi, versé dans 250 cc. d'eau distillée, a été épuisé deux fois à l'éther. Ce solvant, lavé à l'eau bicarbonatée puis à l'eau distillée a été séché sur le sulfate de soude sec, puis distillé au bain-marie ; le résidu, refroidi et amorcé par un cristal de benzophénone, cristallise très rapidement. Les cristaux obtenus purifiés par recristallisation dans l'alcool fondent bien à 49°,5 (benzophénone, pt fusion 48°,5 ou 49°) Rendement = 9 grammes.

Dans le cas actuel, ayant à notre disposition d'assez grandes quantités de tétraphénylhexanediène, nous avons préféré l'oxydation du carbure à celle du glycol, les doubles liaisons étant des points faibles qui résistent rarement aux oxydants.

Technique de l'opération et résultats. — Après essai de divers oxydants (1), nous avons fixé notre choix sur le permanganate de potassium en milieu acétonique et avons dissous 12gr,60 de permanganate pur dans la solution :

Acétone pure.....................	400 cc.
Tétraphénylhexanediène...........	7gr72

Après 12 heures de contact avec de fréquentes agitations, nous avons filtré et obtenu un filtrat incolore; sur le filtre restait un important magmabrun.

Nous avons d'abord étudié le liquide filtré, distillé l'acétone au bain-marie, ce qui nous a donné un résidu huileux qui renferme avec la *benzophénone* un peu de carbure non oxydé. Nous avons entraîné par la vapeur d'eau cette cétone qui cristallise abondam-

(1) L'acide chromique oxyde trop complètement le carbure et la caractérisation de l'acide succinique est très délicate, car il en reste peu, la plus grande partie étant détruite par l'oxydant. L'acide nitrique à 20 0/0, à l'ébullition n'attaque pas le tétraphénylhexanediène.

ment dans le ballon récepteur. Nous l'avons caractérisée facilement par son odeur salolée et son point de fusion très net 49° : si nous lui ajoutons son poids de benzophénone pure, le mélange fond exactement à 49°.

Le magma brun a d'abord été épuisé au Sohlet par l'acétone qui a dissous les impuretés organiques, puis nous l'avons épuisé dans ce même appareil par la vapeur d'eau bouillante. Le liquide obtenu dans cette dernière opération a été traité par un excès de solution de chlorure de baryum à 10 0/0, le précipité obtenu renferme :

1° du *carbonate de baryte* (il fait effervescence avec les acides);

2° du *succinate de baryte* $(CH^2-CO^2)^2Ba$; en effet, en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique ajouté jusqu'à acidité, puis faisant bouillir pour chasser le gaz carbonique, nous avons obtenu par addition d'ammoniaque un précipité blanc qui, lavé à l'eau bouillante sur le filtre a été séché à l'étuve puis lavé à l'éther pour enlever toute trace de matières organiques étrangères.

Dosage du baryum :

Substance	$0^{gr}3340$	
SO^4Ba	$0^{gr}3070$	
	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4O^4Ba$
Ba 0/0	54,09	54,15

Le corps analysé est donc du succinate de baryum pur. De plus ce qui reste de ce produit a été dissous dans l'acide chlorhydrique dilué ; en épuisant à l'éther, ce solvant enlève de l'*acide succinique* caractérisé par son point de fusion 184°.

Donc l'oxydation du tétraphénylhexanediène par le permanganate de potassium nous a donné de l'acide carbonique, de l'acide succinique et de la benzophénone selon les équations :

$$(C^6H^5)^2C=CH-CH^2-CH^2-CH=C(C^6H^5)^2 + O^6$$

Tétraphénylhexanediène (1).

$$= 2C^6H^5-CO-C^6H^5 + CO^2H-CH^2-CH^2-CO^2H$$

(1) J'ai employé pour cette étude de l'oxydation des glycols de la série adipique, le tétraphénylhexanediène parce que la benzophénone est une cétone

puis l'acide succinique est partiellement oxydé à son tour avec formation d'anhydride carbonique.

Nous sommes ainsi passé, par les termes suivants: adipate d'éthyle, tétraphénylhexanediol, tétraphénylhexanediène, de *l'acide adipique :*

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

bibasique en C^6, à *l'acide succinique :*

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

bibasique en C^4, par une méthode que depuis la publication de nos recherches au *Bulletin de la Société chimique* (1), MM. Barbier et Locquin (2) ont appliquée à de nombreux complexes. La dégradation normale s'arrête d'ailleurs à ce terme, les glycols dérivés de l'acide succinique, ne donnant pas par oxydation l'acide bibasique en C^2 ou acide oxalique :

$$CO^2H\text{-}CO^2H$$

Nous avons vu plus haut que le tétraphénylbutanediol par exemple donne par oxydation de l'acide carbonique et la benzophénone attendue tout au moins dans les conditions réalisées jusqu'à présent.

TÉTRABENZYL-1.1.6.6-HEXANEDIOL-1.6.

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix} \!\!> \underset{OH}{\underset{|}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}} <\!\! \begin{matrix} CH^2\text{-}C^6H^5 \\ CH^2\text{-}C^6H^5 \end{matrix} = 478$$

M. Valeur (3) par action de quatre molécules de chlorure de benzyle magnésium sur une molécule de succinate d'éthyle a

solide, très facile à caractériser, beaucoup plus facile par exemple à identifier en petites quantités que l'acétone ordinaire qui aurait été obtenue dans l'oxydation du tétraméthylhexanediène.

(1) Communiqué séance du 14 mars 1913, *Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1913.

(2) Barbier et Locquin, *C. R.*, 1913, p. 1443.

(3) A. Valeur, expérience inédite.

obtenu le *tétrabenzylbutanediol* :

$$(C^5H^5\text{-}CH^2)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)(CH^2\text{-}C^6H^5)^2$$

en même temps que du dibenzyle et une lactone fondant à 105-106°.

Pour préparer notre pinacone, nous avons fait réagir 20^{gr},2 d'adipate d'éthyle sur une solution éthérée de chlorure de benzylmagnésium obtenue au moyen de 9^{gr},6 de magnésium et 50^{gr},60 de chlorure de benzyle. Par suite de la faible solubilité du tétrabenzylhexanediol dans l'éther, nous avons isolé par simple essorage à la trompe la plus grande partie du glycol dans le liquide provenant de la décomposition du magnésien final par l'eau acétique.

La quantité de *dibenzyle* produit dans cette réaction et isolé lors de la purification par la vapeur d'eau de la totalité du glycol brut obtenu est très importante. Avec 50^{gr},60 de chlorure de benzyle, nous avons pu isoler 7 grammes de produit bien cristallisé fondant à 82° : nous avons fait une combustion de ce corps pour caractériser plus certainement le dibenzyle :

Combustion :

Substance	$0^{gr},2736$
CO^2	0,9184
H^2O	0,1943

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}$
C	91,54	92,31
H	7,88	7,69

Les cristaux de glycol bitertiaire obtenus après les diverses purifications, 19 grammes pour 20^{gr},2 d'adipate d'éthyle soit un rendement de 40 0/0 environ, fondent à 182° et après recristallisation dans l'acétone à 181°,5. On fait recristalliser une dernière fois dans l'acide acétique, essore, lave à l'eau, sèche à l'étuve à 100°. Le produit obtenu fond à 181°,5-182°.

Combustion :

Substance	$0^{gr},2340$
CO^2	0,7266
H^2O	0,1664

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{38}O^2$
C	84,68	85,35
H	7.90	7,94

Le tétrabenzylhexanediol isolé est soluble dans l'acétone, beaucoup moins soluble dans l'alcool à 90° bouillant et peu ou pas soluble dans l'eau. Si l'on traite en effet 0gr,50 du glycol par 10 centimètres cubes d'eau bouillante et qu'on filtre, le filtrat ne cristallise pas même dans le mélange réfrigérant acide chlorhydrique et sulfate de soude. Par évaporation lente de ses solutions cétoniques, on obtient de jolies aiguilles groupées en faisceaux, en étoiles, plus rarement isolées.

Enfin, traité par l'acide sulfurique, le tétrabenzylhexanediol donne une coloration jaune sans qu'on puisse percevoir une odeur quelconque et aussi sans dissolution complète.

TÉTRACYCLOHEXYL-1.1.6.6-HEXANEDIOL-1.6

$$\begin{matrix} C^6H^{11} \\ C^6H^{11} \end{matrix} > \underset{OH}{C} - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - \underset{OH}{C} < \begin{matrix} C^6H^{11} \\ C^6H^{11} \end{matrix} = 446$$

Nous n'avons trouvé aucun document sur les homologues inférieurs de la pinacone que nous voulions préparer. Pour l'obtenir, nous avons fait réagir suivant la technique habituelle 9gr,6 de magnésium, 47gr,40 de chlorure de cyclohexyle au sein de l'éther anhydre et versé 20gr,2 d'adipate d'éthyle dissous dans l'éther sec dans la solution du chlorure de cyclohexyle magnésium. D'abondantes vapeurs blanches se dégagent dans l'action du magnésium sur le chlorure : nous verrons plus loin qu'elles sont constituées par du *cyclohexène* dont la formation a d'ailleurs déjà été observée. Le magnésien définitif possède après un repos une magnifique coloration jaune soufre et après la décomposition par l'eau acétique, la couche éthérée surnageante présente une fluorescence très nette, tandis que la couche aqueuse inférieure est fortement colorée en rose.

De plus, l'alcool distillé après saponification est très odorant et légèrement fluorescent. Dans une opération portant sur 94 grammes de chlorure de cyclohexyle, nous avons ajouté à l'alcool distillé trois fois son volume d'eau; le produit surnageant (10 grammes), très odorant, a été séché sur le chlorure de calcium puis soumis à la distillation fractionnée. Nous avons, après plusieurs rectifications, isolé quelques grammes de *cylohexène*, bouillant à 83-84° et une portion supérieure passant vers 146° sous pression ordi-

naire, piquant fortement les yeux, qui nous semble riche en éther éthylique du cyclohexanol :

$$C^6H^{11}OC^2H^5$$

qui possède une odeur piquante caractéristique et bout à 149°, il resterait à expliquer sa provenance. Peut-être y a-t-il condensation molécule à molécule de l'alcool et du cyclohexène C^6H^{10} en présence de potasse ?

Enfin l'entraînement à la vapeur d'eau donne dans cette opération une quantité importante de liquide : 18 grammes en opérant sur 40gs,4 d'adipate d'éthyle. Ce produit fortement fluorescent desséché et distillé dans le vide donne :

1° 1 à 2 grammes avant 80° sous 25 mm.

2° 13gr,50 de 80 à 160° (point vers 155°).

3° X gouttes de 160 à 170° avec décomposition probable.

Nous avons fractionné de nouveau la portion centrale la plus importante et nous avons obtenu :

1° 10 grammes de 80° à 150° sous 22 mm.

2° 3 grammes de 150° à 157°.

Tous ces produits possèdent une odeur voisine de celle de l'hydrogène sulfuré. Nous n'avons pu isoler de tous ces liquides aucun corps ayant un point d'ébullition bien déterminé ; la déshydratation du tétracyclohexylhexanediol semble donc donner naissance à plusieurs dérivés que nous n'avons malheureusement pu étudier directement par action des déshydratants sur le glycol, ce dernier n'étant obtenu qu'avec un rendement infime dans cette opération.

En effet, le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, jaunâtre, visqueux, épuisé par l'éther qu'on sèche sur le sulfate de soude anhydre, puis distille, n'a donné de cristaux isolables que sur la plaque poreuse (1gr,50 environ pour 20gr,2 d'adipate d'éthyle).

Ce produit ayant été recristallisé dans l'acétone-alcool, puis le benzène a été séché dans le vide sulfurique : il fond à 158°.

Combustion :

	gr
Substance	0,1537
CO^2	0,4516
H^2O	0,1702

	Trouvé.	Calculé pour $C^{30}H^{54}O^{2}$
C............................	80,13	80,71
H............................	12,31	12,10

Le tétracyclohexylhexanediol ainsi préparé est soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène et ne donne aucune coloration au contact de l'acide sulfurique concentré.

CONCLUSIONS

Les résultats auxquels nous a conduit le travail que nous venons d'exposer peuvent être brièvement résumés de la manière suivante :

1° Nous avons étudié les divers procédés de préparation de l'acide adipique et donné notre préférence à la méthode de Bouveault reposant sur l'oxydation nitrique du cyclohexanol. Nous avons d'ailleurs apporté un perfectionnement à cette méthode.

2° Nous avons comparé au point de vue du rendement les divers procédés d'éthérification de l'acide adipique par l'alcool éthylique (éthérification directe ou en présence d'un déshydratant tel que le chlorure de calcium fondu ou l'acide sulfurique). Nous avons montré en particulier que l'acide sulfurique pouvait jouer ici encore le rôle de catalyseur que lui ont assigné MM. Senderens et Aboulenc.

3° A partir de l'adipate d'éthyle et des composés organo-magnésiens mixtes de Grignard, nous avons préparé un certain nombre de glycols bitertiaires et quelques-uns de leurs dérivés tels que éthers-sels, oxydes, carbures non saturés et saturés correspondants. Voici d'ailleurs la liste des corps nouveaux décrits dans ce travail ;

Diméthyl-2.6-octanediol-2.6 (*Tétraméthylhexanediol*) ;
Diméthyl-2.6-dichloro-2.6-octane ;
Diacétate de diméthyloctanediol;
Oxyde du diméthyloctanediol ;
Diméthyl-2.6-octanediène-2.6 ;
Diéthyl-3.8-décanediol-3.8 (*Tétraéthylhexanediol*) ;
Dipropyl-4.9-dodécanediol-4.9 (*Tétrapropylhexanediol*) ;

Tétraphényl-1.1-6.6-hexanediol-1.6 ;
Tétraphényl-1.1.6.6-hexanediène-1.6 ;
Tétraphényl-1.1.6.6-hexane ;
Tétrabenzyl-1.1.6.6-hexanediol-1.6 ;
Tétracyclohexyl-1.1.6.6-hexanediol-1.6.

4° Nous avons étudié l'oxydation du glycol tétraphénylé en opérant sur le carbure diéthylénique correspondant et montré qu'elle réalise une dégradation méthodique permettant de passer de l'acide adipique à l'acide succinique ;

5° Enfin, nous avons indiqué une méthode de préparation de la *benzophénone* à partir de la benzopinacone, qui donne cette cétone très pure et avec d'excellents rendements.



Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). Thouzellier, Dr. — 302.3.1914.